

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of)
)
Ju-yup KIM et al) Group Art Unit: Unassigned
)
Application No.: Unassigned) Examiner: Unassigned
)
Filed: October 29, 2003) Confirmation No.: Unassigned
)
For: ORGANIC ELECTROLYTIC)
SOLUTION FOR ORGANIC LITHIUM)
SULFUR BATTERY AND LITHIUM)
SULFUR BATTERY USING THE SAME)
)

SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Korean Patent Application No. 2002-71395

Filed: November 16, 2002

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application was referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: October 29, 2003

By: 

Charles F. Wieland III
Registration No. 33,096

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

**KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE**

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

Application Number: Patent Application No. 2002-71395

Date of Application: 16 November 2002

Applicant(s): Samsung SDI Co., Ltd.

26 April 2003

COMMISSIONER

1020020071395

[[Inventor]

[Name] RYU, Young Gyoon
[I.D. No.] 690712-1094518
[Zip Code] 442-470
[Address] 553-504 Jinheung Apt., 963-2 Youngtong-dong, Paldal-gu,
Suwon-city, Kyungki-do
[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]

[Name] CHO, Myung Dong
[Address] 104-1801 Sinyoungtong Hyundai Apt., Banwol-ri, Taeon-eub,
Hwaseong-gun, Kyungki-do
[Nationality] U.S.A.

[Request for Examination] Requested

[Application Order] We respectively submit an application according to Art. 42 of the
Patent Law and request and examination according to Art. 60 of the
Patent Law, as Above.

Attorney
Attorney

Young-pil Lee
Hae-young Lee

[Fee]

[Basic page]	20 Sheet(s)	29,000 won
[Additional page]	6 Sheet(s)	6,000 won
[Priority claiming fee]	0 Case(s)	0 won
[Examination fee]	12 Claim(s)	493,000 won
[Total]	528,000 Won	

[Enclosures]

1. Abstract and Specification (and Drawings)_1 copy

1020020071395

2003/4/28

[Document Name] Patent Application

[Application Type] Patent

[Receiver] Commissioner

[Reference No.] 0003

[Filing Date] 2002.11.16

[IPC] H01M

[Title] Organic electrolytic solution for Lithium sulfur battery and
Lithium sulfur battery applying the same

[Applicant]

[Name] Samsung SDI Co., Ltd.

[Applicant code] 1-1998-001805-8

[Attorney]

[Name] Young-pil Lee

[Attorney's code] 9-1998-000334-6

[General Power of Attorney Registration No.] 1999-050326-4

[Attorney]

[Name] Hae-young Lee

[Attorney's code] 9-1999-000227-4

[General Power of Attorney Registration No.] 2000-004535-8

[Inventor]

[Name] KIM, Ju Yup

[I.D. No.] 720121-1010914

[Zip Code] 137-030

[Address] 105-503 Donga Apt., Jamwon-dong, Seocho-gu, Seoul

[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]

[Name] LEE, Seok Soo

[I.D. No.] 720716-1914916

[Zip Code] 660-020

[Address] 3/6, 10-15 Insa-dong, Jinju-city, Gyeongsangnam-do

[Nationality] Republic of Korea

대한민국 특허청
KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0071395
Application Number

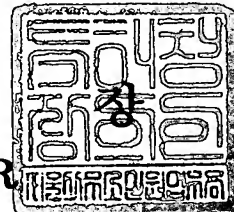
출원년월일 : 2002년 11월 16일
Date of Application NOV 16, 2002

출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



2003 년 04 월 26 일

특 허 청
COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0003
【제출일자】	2002.11.16
【국제특허분류】	H01M
【발명의 명칭】	리튬 설퍼 전지용 유기 전해액 및 이를 채용한 리튬 설퍼 전지
【발명의 영문명칭】	Organic electrolytic solution for Lithium sulfur battery and Lithium sulfur battery applying the same
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	1999-050326-4
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2000-004535-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김주엽
【성명의 영문표기】	KIM, Ju Yup
【주민등록번호】	720121-1010914
【우편번호】	137-030
【주소】	서울특별시 서초구 잠원동 동아아파트 105동 503호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이석수
【성명의 영문표기】	LEE, Seok Soo
【주민등록번호】	720716-1914916

【우편번호】 660-020
【주소】 경상남도 진주시 인사동 10-15번지 3통 6반
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 류영균
【성명의 영문표기】 RYU, Young Gyoon
【주민등록번호】 690712-1094518
【우편번호】 442-470
【주소】 경기도 수원시 팔달구 영통동 963-2 진흥아파트 553동 504호
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 조명동
【성명의 영문표기】 CHO, Myung Dong
【주소】 경기도 화성군 태안읍 반월리 신영통현대 아파트 104동 1801호
【국적】 US
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
 이영필 (인) 대리인
 이해영 (인)
【수수료】
【기본출원료】 20 면 29,000 원
【가산출원료】 6 면 6,000 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 12 항 493,000 원
【합계】 528,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 전극 활물질로서 술폴란 또는 술폴란화합물을 포함하는 캐소드, 애노드, 상기 캐소드와 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터 및 리튬염과 디알콕시프로판 (DMP, $(CH_2)_3R^1R^2$) 및 유기용매로 이루어진 유기 전해액을 포함하는 리튬 설퍼 전지에 관한 것이다.

본 발명에 따르면 디알콕시프로판을 포함하는 전해액은 리튬 설퍼 전지 내 전해액의 리튬 이온 전지의 전극인 리튬과의 반응성을 낮추고, 리튬 이온의 이온전도도를 높여 리튬설퍼 전지에 있어서 용량 및 싸이클 특성이 기존 설퍼 전지에 비하여 우수한 장점이 있다.

【대표도】

도 4

【색인어】

리튬설퍼 전지, 디알콕시프로판, 이온전도도, 싸이클 특성

【명세서】

【발명의 명칭】

리튬 설퍼 전지용 유기 전해액 및 이를 채운 리튬 설퍼 전지{Organic electrolytic solution for Lithium sulfur battery and Lithium sulfur battery applying the same}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 DGM(디글라임계 화합물)/DOX(디옥소란계 화합물)의 농도비는 1:1이고 DMP(1,3-디메톡시프로판)을 각각 다른 조성(0, 10, 30, 50, 70, 90, 100%)으로 제조한 1M $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 전해액을 제조하여 리튬 설퍼 전지에 적용한 경우, 사이클 효율의 변화를 나타낸 것이다.

도 2는 DOX(디옥소란계 화합물)/DGM(디글라임계 화합물)/DME(디메톡시에탄)/SUL(술폴란)을 5:2:2:1 농도비로 제조한 1M $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 전해액 A, DOX(디옥소란계 화합물)/DGM(디글라임계 화합물)/DMP(디메톡시프로판)/SUL(술폴란)을 5:2:2:1 농도비로 제조한 1M LiCF_3SO_3 전해액 B를 리튬 설퍼 전지에 적용한 경우, 리튬 설퍼 전지의 사이클 효율을 비교한 것이다.

도 3은 DGM(디글라임계 화합물)/DME(디메톡시에탄)/DOX(디옥소란계 화합물)을 4:4:2의 농도비로 제조한 1M $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 전해액 A, DGM(디글라임계 화합물)/DMP(디메톡시프로판)/DOX(디옥소란계 화합물)을 4:4:2의 농도비로 제조한 1M $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 전해액 B를 리튬 설퍼 전지에 적용한 경우, 리튬 설퍼 전지의 사이클 효율을 비교한 것이다.

도 4는 DOX/DGM/DME/SUL을 5:2:2:1의 농도비로 제조한 1M LiCF_3SO_3 전해액 A, DGM/DME/DOX을 4:4:2의 농도비로 제조한 1M $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 전해액 B, DGM/DMP을 1:1의 농

도비로 제조한 1M LiN(CF₃SO₂)₂ 전해액 C, DOX/DMP을 1:1의 농도비로 제조한 1M LiN(CF₃SO₂)₂ 전해액 D, TGM/DMP/DOX을 4:4:2의 농도비로 제조한 1M LiN(CF₃SO₂)₂ 전해액 E, DGM/DMP/DOX을 4:4:2의 농도비로 제조한 1M LiN(CF₃SO₂)₂ 전해액 F를 리튬 셀퍼 전지에 적용한 경우, 리튬 셀퍼 전지의 사이클 효율을 비교하여 나타낸 것이다.

도 5는 디메톡시프로판을 사용한 경우와 디메톡시프로판 대신 디메톡시메탄 또는 디메톡시에탄과 다른 용매(디글라임계 화합물, 디옥소란계 화합물)를 각각 혼합한 전해액을 사용한 리튬 셀퍼 전지의 방전 용량을 비교하여 나타낸 것이다.

도 6은 전해액에 디메톡시프로판을 혼합한 경우와 혼합하지 않은 경우 및 디메톡시프로판 대신 디메톡시에탄을 혼합한 경우, 리튬 셀퍼 전지의 방전 용량을 각각 비교하여 나타낸 것이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<7> 본 발명은 리튬 셀퍼 전지용 전해액에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 리튬 셀퍼 전지의 사이클 효율과 리튬 셀퍼 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있는 리튬 셀퍼 전지의 전해액 및 이를 채용한 리튬 셀퍼 전지에 관한 것이다.

<8> 휴대용 전자기기의 급속한 발전에 따라 2차전지의 수요를 증가시키고 있다. 휴대용 전자기기의 경박단소의 추세에 부응할 수 있는 고에너지 밀도의 전지의 등장도 지속적으로 요구되고 있으며, 이러한 요구에 부응하기 위해서는 값싸고 안전하고 환경 친화적인 면을 만족하는 전지의 개발이 필요하다.

- <9> 이러한 욕구를 만족시키는 여러 가지 전지들 중에 리튬 설퍼 전지는 현재까지 개발되고 있는 전지 중 에너지 밀도 면에서 가장 유망하며, 리튬의 에너지 밀도는 3830mAh/g, 술폴란(S_8)의 에너지 밀도가 1675mAh/g으로서, 활물질로 사용되는 원료가 저렴하며 환경친화적인 2차 전지 시스템이지만 아직 상용화에 성공한 예는 없는 실정이다.
- <10> 리튬 설퍼 전지가 상용화될 수 없는 이유는 우선 황을 활물질로 사용하면 투입된 황의 양에 대해서 전기화학적 산화환원 반응에 참여하는 황의 양을 나타내는 이용률의 값이 작아서 매우 작은 전지용량밖에 얻을 수 없기 때문이다.
- <11> 또한, 산화환원 반응시에 황이 전해액으로 유출되어 야기되는 전지 수명의 열화 및 적절한 전해액을 선택하지 못한 경우 황의 환원물질인 리튬설파이드(Li_2S)가 석출되어 황이 더이상 전기화학 반응에 참여하지 못하게 되는 문제점이 발생한다.
- <12> 미국특허공보 제 6,030,720호에서는 전해액에 투입되는 주용매로서 $R_1(CH_2CH_2O)_nR_2$ (n 은 2 내지 10, R 은 알킬 또는 알콕시 그룹), 공용매로서 도우너(donor)넘버가 15 이상인 용매를 혼합하여 사용한다. 또한, 크라운 에테르(crown ether), 크립텐드(cryptand) 및 도우너 용매 중 하나 이상을 포함하는 전해액을 사용한다.
- <13> 또한, 미국특허공보 제5,961,672호에서는 리튬 재질의 애노드에 고분자 필름의 피막을 형성하여 리튬전지의 수명과 안전성을 개선시키고 있는데, 그 수단으로 1M $LiSO_3CF_3$, 1,3-디옥소란계 화합물/디그라임/설폴란/디메톡시에탄을 50:20:10:20의 비율로 혼합한 용액을 전해액으로 사용한 것을 제시하고 있다. 미국특허공보 제 5,523,179호와 미국특허공보 제 5,814,420호에서는 상기의 문제점을 해결하기 위한 기술적 개선 방향을 개시하고 있다.

- <14> 한편, 리튬 금속을 애노드로 사용하는 경우, 전지성능의 열화를 해결해야 한다는 문제점이 있다. 상기의 원인으로는 우선 충방전이 진행됨으로 인해 리튬 금속 표면에서 석출되어 성장하는 덴드라이트가 캐소드 표면까지 자라나 전지를 단락시켜 더이상 전지로서의 기능을 하지 못하게 되는 것과, 또한 리튬 표면과 전해액과의 반응으로 야기되는 리튬의 부식으로 인해 전지용량이 감소하는 것이 그 원인으로 알려져 있다.
- <15> 이러한 문제점을 해결하기 위한 것으로서는 미국특허공보 제6,017,651호, 미국특허공보 제6,025,094호 및 미국특허공보 제5,961,672호 등에서는 리튬 전극의 표면에 보호막을 형성하는 기술을 개시하고 있다.
- <16> 상기의 리튬 표면의 고분자 필름 피막(보호막)이 제대로 작동하기 위한 조건으로서, 첫째, 리튬 이온의 출입은 자유로워야 하고, 둘째, 리튬과 전해질과의 접촉이 방지되어야 한다. 그러나, 종래의 기술들은 다음과 같은 문제점, 즉 대부분의 리튬 보호막들은 전지가 조립된 후 전해액 중 첨가제와 리튬의 반응에 의해 리튬 보호막이 형성되도록 하고 있으나, 이 방법은 그 보호막의 형성이 치밀하지 못하여 피막이 형성되지 못한 공간으로 상당량의 전해액이 리튬금속에 침투한다는 문제점이 있다.
- <17> 또 한가지 방법으로는 질소플라즈마를 리튬 표면에서 반응시켜 리튬나이트라이드(Li_3N)층을 리튬 표면에 형성시키는 방법이 있으나 이 방법도 그레인 바운더리 (grain boundary)를 통한 전해액의 침투가 가능하고, 리튬나이트라이드가 수분에 약해 그 층이 분해되기 쉽고 무엇보다도 포텐셜 윈도우(potential window)가 낮아(0.45V) 실제로 사용하기 어렵다는 문제점이 있다.

<18> 일반적으로 리튬 2차전지의 충방전 거동은 표면에 형성되는 피막의 성질에 의해 큰 영향을 받는다. 리튬 메탈의 사이클 효율을 향상시키기 위해 다양한 리튬염 및 용매에 대한 연구가 진행되었으며, 첨가물에 대한 효과도 보고되고 있다.

<19> 하지만, 이러한 노력에도 불구하고 리튬 메탈의 최대 문제점인 덴드라이트의 문제점은 아직까지 해결되지 않고 있으며, 첨가제의 투입을 통해 리튬을 안정화시키고자 하는 시도들도 아직까지 애노드로 리튬을 사용할 때의 문제점을 완전히 해결하지는 못하고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<20> 따라서 상기 문제점을 해결하기 위해 본 발명이 이루고자 하는 첫 번째 기술적 과제는, 리튬 금속과의 반응성은 낮추고, 리튬 이온의 이온전도도는 향상시킨 리튬 설퍼 전지용 유기전해액을 제공하는 것이다.

<21> 한편, 본 발명이 이루고자 하는 두 번째 기술적 과제는, 상기 유기 전해액을 채용함으로써 충방전 효율 및 방전 용량이 향상된 리튬 설퍼 전지를 제공하는 것이다.

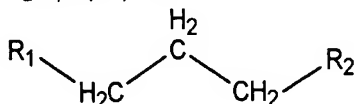
【발명의 구성 및 작용】

<22> 본 발명은 상기한 첫번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,

<23> 리튬염과 유기용매로 이루어진 리튬 설퍼 전지용 유기 전해액에 있어서,

<24> 상기 유기용매가 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 그 이성질체를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 설퍼 전지용 유기 전해액을 제공한다.

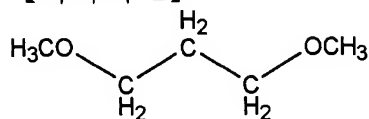
<25> 【화학식 1】



<26> 상기 화학식 중 R_1 및 R_2 는 서로에 관계없이 할로젠 원자, 하이드록시기, 치환된 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환된 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환된 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환된 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환된 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기 또는 치환된 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴옥시기이다.

<27> 상기 화학식 1에서, R_1 과 R_2 가 모두 메톡시기인 하기 화학식 2의 화합물이 바람직하다.

<28> 【화학식 2】



<29> 상기 유기 전해액은 폴리글라이메 화합물(polyglyme)과 디옥소란계 화합물 중에서 선택된 하나 이상을 더 포함하는 것이 바람직하다.

<30> 상기 유기 전해액에 있어서, 상기 폴리글라이메 화합물이 디에틸렌글리콜 디메틸에테르 $\{\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3\}$, 디에틸렌글리콜 디에틸에테르 $\{\text{C}_2\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5\}$, 트리에틸렌글리콜 디메틸에테르 $\{\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3\}$, 트리에틸렌글리콜 디에틸에테르 $\{\text{C}_2\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OC}_2\text{H}_5\}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

<31> 상기 유기 전해액에 있어서, 상기 디옥소란계 화합물이 1,3-디옥소란, 4,5-디에틸-디옥소란, 4,5-디메틸-디옥소란, 4-메틸-1,3-디옥소란 및 4-에틸-1,3-디옥소란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

<32> 상기 유기 전해액에 있어서, 상기 폴리글라이메 화합물과 디옥소란계 화합물 중 선택된 하나 이상의 함량이 유기용매 총부피를 기준으로 하여 5 내지 95 부피%이고, 화학

식 1로 표시되는 이치환된 프로판 또는 그 이성질체의 함량이 5 내지 95 부피%인 것이 바람직하다. 만약 상기 폴리글라임계 화합물과 디옥소란계 화합물의 함량이 5부피% 미만이면 첨가제 부가 효과가 미미하고, 95부피%를 초과하면 전지의 수명 특성이 저하되어 바람직하지 못하다.

<33> 상기 유기 전해액에 있어서, 상기 폴리글라임계 화합물과 디옥소란계 화합물의 혼합부피비가 1:9 내지 9:1인 것이 바람직하다.

<34> 상기 유기 전해액에 있어서, 상기 폴리글라임계 화합물과 디옥소란계 화합물 중에서 선택된 하나 이상을 더 포함하고 여기에 술폴란, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이 더 포함되는 것이 바람직하다.

<35> 상기 유기용매에서 폴리글라임계 화합물의 함량은 유기용매 총부피에 대하여 30 내지 60 부피%이고, 디옥소란계 화합물의 함량은 60 내지 20 부피%이며, 그 나머지는 술폴란, 디메톡시에탄 및 디에톡시에탄중에서 선택된 유기 용매가 차지한다.

<36> 상기 유기 전해액에 있어서, 리튬염의 농도는 0.5 내지 2.0M인 것이 바람직하다. 만약 리튬염의 농도가 0.5M 미만이면, 이온 전도도가 낮고, 2.0M을 초과하면 리튬염 자체의 분해 반응이 증가하여 바람직하지 못하다.

<37> 본 발명의 두번째 기술적 과제는 황 또는 황화합물을 포함하는 캐소드;

<38> 애노드;

<39> 상기 캐소드와 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터; 및

<40> 제1항 내지 8항 중 어느 한 항의 유기전해액을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 설퍼 전지에 의하여 이루어진다.

- <41> 상기 리튬 셀퍼 전지는 상기 캐소드가 단체황, Li_2S_n ($n \geq 1$), Li_2S_n ($n \geq 1$)이 용해된 캐솔라이트, 유기황 및 탄소-황 복합고분자($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$: $x=2.5$ 내지 50, $n \geq 2$)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것이 바람직하다.
- <42> 상기 리튬 셀퍼 전지는 상기 애노드가 리튬 금속 전극, 리튬 금속 합금 전극, 리튬 비활성 황의 복합전극이거나 카본재 또는 그래파이트계 물질을 포함하는 것이 바람직하다.
- <43> 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- <44> 리튬 셀퍼 2차 전지를 충전하는 경우 전지 수명에 영향을 미치는 요소 중의 하나가 애노드인 리튬 금속의 표면에서의 덴드라이트 형성이다. 충방전이 계속되면서 리튬 금속 표면에서 생성되는 덴드라이트는 전지의 단락 원인이 될 뿐만 아니라 전지 수명에도 악영향을 미치는데, 리튬 셀퍼 2차 전지에서는 충전시 애노드 표면에 전해액의 분해 반응에 의한 SEI(Solid Electrolyte Interface)가 생성되어 덴드라이트의 생성을 억제하는 역할을 하고 애노드 표면에서의 부반응을 억제하여 수명 향상에 도움을 준다. 그러나 이러한 SEI도 충방전을 반복하면 열화되어, 애노드 표면에서 전해액의 계속적인 분해반응이 발생되게 된다. 따라서, 본 발명에서는 리튬메탈 표면에서 분해되기 어려운 용매를 전해액의 조성으로 하여 리튬의 사이클 효율을 향상 시키고자 하는 것으로서 리튬 메탈의 사이클 효율에 도움이 되는 용매, 즉 상기 화학식 1의 이치환된 프로판 또는 그 이성질체를 전해액에 첨가하여 2성분계 또는 3성분계 전해액을 제조한다.
- <45> 상기 화학식 1에서 비치환된 C1-C20의 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있고, 상기 알킬중 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기,

아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, 또는 C1-C20의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, C1-C20의 헤테로알킬기, C6-C30의 아릴기, C6-C30의 아릴알킬기, C6-C30의 헤테로아릴기, 또는 C6-C30의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.

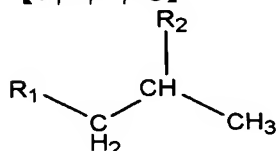
<46> 상기 화학식 1에서 비치환된 C1-C20의 알콕시기의 구체적인 예로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소부틸옥시, sec-부틸옥시, 펜틸옥시, iso-아밀옥시, 헥실옥시 등을 들 수 있고, 상기 알킬중 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, 또는 C1-C20의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, C1-C20의 헤테로알킬기, C6-C30의 아릴기, C6-C30의 아릴알킬기, C6-C30의 헤테로아릴기, 또는 C6-C30의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.

<47> 상기 화학식 1에서 아릴기는 하나 이상의 고리를 포함하는 탄소수 6 내지 30개의 카보사이클 방향족 시스템을 의미하며, 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합될 수 있다. 아릴이라는 용어는 페닐, 나프틸, 테트라히드로나프틸, 인단과 같은 방향족 라디칼을 포함한다. 보다 바람직한 아릴은 페닐이나 나프틸이다. 상기 아릴기는 할로알킬, 니트로, 시아노, 알콕시 및 저급 알킬아미노와 같은 치환기를 가질 수 있다. 또한 상기 아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 할로젠원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, 또는 C1-C20의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, C1-C20의 헤테로알킬기, C6-C30의 아릴기, C6-C30의 아릴알킬기, C6-C30의 헤테로아릴기, 또는 C6-C30의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.

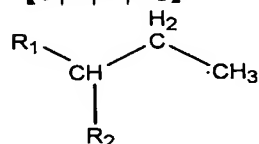
<48> 상기 화학식 1에서 헤테로아틸기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 고리원자가 C인 고리원자수 6 내지 30의 1가 모노사이클릭 또는 비사이클릭 방향족 2가 유기 화합물을 의미한다.

<49> 상기 화학식 1의 이치환된 프로판은 하기의 화학식 2 내지 4의 이성질체를 가진다.

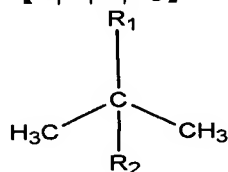
<50> 【화학식 3】



<51> 【화학식 4】



<52> 【화학식 5】



<53> 상기 화학식 1, 3 ~ 5 중의 어느 하나로 표시되는 디알콕시프로판의 양은 부피비로 5 내지 95% 특히 20 내지 80%를 사용하는 것이 바람직하다. 디알콕시프로판의 양이 5% 미만이면 리튬 메탈의 안정화 효과가 미미해서 바람직하지 않고, 95%를 초과하면 리튬 메탈에 대한 안정화 효과에 별다른 차이가 없을 뿐더러 캐소드에 대한 전지 성능 개선 효과가 감소하기 때문이다.

<54> 이하, 실시예에서는 본 발명에 따른 첨가제의 조성물, 제조방법에 대해 상세히 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 보호범위가 이들 실시예에 의하여 제한되는 것은 아니다.

<55> 실시예 1

<56> 캐소드와 애노드는 리튬금속을 사용하였으며, 이들 사이에 아사이(Ashai)사에서 제조된 폴리에틸렌 세퍼레이터를 개재하여 전극구조체를 조립하였다.

<57> 상기 전극 구조체를 전지 케이스 내에 수납시킨 다음, 여기에 유기 전해액을 주입하여 리튬 설퍼 전지(코인 셀(2016))를 완성하였다. 리튬염은 1M $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 를 사용하고, DGM과 DOX를 1:1 부피비로 혼합하고 여기에 디메톡시프로판 (Dimethoxypropane)을 다른 농도로 혼합한 1M $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 용액을 사용한 리튬 설퍼 전지의 사이클 효율을 측정하였다.

<58> 도 1에 나타낸 바와 같이 1,3-디메톡시프로판 50 부피%가 포함된 전해액이 사이클 효율에 있어서 다른 비율로 DMP가 혼합된 전해액보다 우수한 것을 알 수 있었다.

<59> 실시예 2

<60> 리튬 솔트(salt)로서 1M LiCF_3SO_3 를 사용하고, DOX(디옥소란계 화합물)/DGM(디글라임계 화합물)/DMP(1,3-디메톡시프로판)/SUL(술폴란)을 5:2:2:1 부피비로 혼합하여 1M $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 전해액을 제조하였다. 상기과 같은 전해액의 조성이 다른 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 실시하여 리튬 설퍼 전지를 제조하고 사이클 효율을 측정하였다.

<61> 비교예 1

<62> 리튬 솔트(salt)로서 1M LiCF_3SO_3 를 사용하고, DOX(디옥소란계 화합물)/DGM(디글라임계 화합물) /DME(디메톡시에탄)/SUL(술폴란)을 5:2:2:1 부피비로 혼합하여 1M $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 전해액을 제조하였다. 상기과 같은 전해액의 조성이 다른 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 실시하여 리튬 설퍼 전지를 제조하고 사이클 효율을 측정하였다.

<63> 도 2에서는 상기 비교예 1(그래프 A)와 실시예 2(그래프 B)의 사이클 효율 측정결과를 비교하여 나타내었다. 도 2에 나타난 바와 같이 사이클 효율에 있어서, 혼합용매 중 디메톡시프로판(Dimethoxypropane)이 포함된 전해액이 DMP 대신 DME가 포함된 전해액에 비해 10 내지 15% 향상된 것을 알 수 있었다.

<64> 실시예 3

<65> DGM(디글라임계 화합물)/DMP(디메톡시프로판)/DOX(디옥소란계 화합물)을 4:4:2의 부피비로 혼합하여 1M LiN(CF₃SO₂)₂ 전해액을 제조하였다. 상기와 같은 전해액의 조성이 다른 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 실시하여 리튬 설퍼 전지를 제조하고 사이클 효율을 측정하였다.

<66> 비교예 2

<67> DGM(디글라임계 화합물)/DME(디메톡시에탄)/DOX(디옥소란계 화합물)을 4:4:2의 부피비로 혼합하여 1M LiN(CF₃SO₂)₂ 전해액을 제조하였다. 상기와 같은 전해액의 조성이 다른 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 실시하여 리튬 설퍼 전지를 제조하고 사이클 효율을 측정하였다.

<68> 도 3에서는 상기 비교예 2(그래프 A)와 실시예 3(그래프 B)의 사이클 효율 측정결과를 비교하여 나타내었다. 도 3에 나타난 바와 같이 사이클 효율에 있어서, 혼합용매 중 디메톡시프로판(Dimethoxypropane)이 포함된 전해액이 DMP 대신 DME가 포함된 전해액에 비해 10 내지 20% 향상된 것을 알 수 있었다.

<69> 실시예 4

<70> DGM/DMP을 1:1의 부피비로 혼합하여 1M LiN(CF₃SO₂)₂ 전해액을 제조하였다. 상기와 같은 전해액의 조성이 다른 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 실시하여 리튬 설퍼 전지를 제조하고 싸이클 효율을 측정하였다.

<71> 실시예 5

<72> DOX/DMP을 1:1의 부피비로 혼합하여 1M LiN(CF₃SO₂)₂ 전해액을 제조하였다. 상기와 같은 전해액의 조성이 다른 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 실시하여 리튬 설퍼 전지를 제조하고 싸이클 효율을 측정하였다.

<73> 실시예 6

<74> TGM/DMP/DOX을 4:4:2의 부피비로 혼합하여 1M LiN(CF₃SO₂)₂ 전해액을 제조하였다. 상기와 같은 전해액의 조성이 다른 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 실시하여 리튬 설퍼 전지를 제조하고 싸이클 효율을 측정하였다.

<75> 도 4에서는 상기 비교예 1(그래프 A), 비교예 2(그래프 B), 실시예 4(그래프 C), 실시예 5(그래프 D), 실시예 6(그래프 E), 실시예 3(그래프 F)의 싸이클 효율 측정결과를 비교하여 나타내었다. 도 4에 나타낸 바와 같이 싸이클 효율에 있어서, 혼합용매 중 디메톡시프로판(Dimethoxypropane)이 포함된 전해액이 DMP 대신 DME가 포함된 전해액에 비해 10 내지 15% 향상된 것을 알 수 있었다.

<76> 실시예 7

<77> DGM(디글라임계 화합물)/DMP(디메톡시프로판)/DOX(디옥소란계 화합물)을 4:4:2의 부피비로 혼합하여 1M LiN(CF₃SO₂)₂ 전해액을 제조하였다. 상기와 같은 전해액의 조성이

다른 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 실시하여 리튬 설퍼 전지를 제조하고 방전 용량을 측정하였다.

<78> 비교예 3

<79> DGM(디글라임계 화합물)/DME(디메톡시에탄)/DOX(디옥소란계 화합물)을 4:4:2의 부피비로 혼합하여 1M LiN(CF₃SO₂)₂ 전해액을 제조하였다. 상기와 같은 전해액의 조성이 다른 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 실시하여 리튬 설퍼 전지를 제조하고 방전 용량을 측정하였다.

<80> 비교예 4

<81> DGM(디글라임계 화합물)/DMM(디메톡시메탄)/DOX(디옥소란계 화합물)을 4:4:2의 부피비로 혼합하여 1M LiN(CF₃SO₂)₂ 전해액을 제조하였다. 상기와 같은 전해액의 조성이 다른 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 실시하여 리튬 설퍼 전지를 제조하고 방전 용량을 측정하였다.

<82> 도 5는 상기 실시예 7(그래프 -■-), 비교예 3(그래프 -○-), 비교예 4(그래프 -△-)에서 제조한 전해액을 사용한 리튬 설퍼 전지의 방전 용량을 비교하여 나타낸 것이다. 도 5에 나타낸 바와 같이 DGM/DMP/DOX의 혼합비율이 4:4:2인 경우에 DMP 대신 DME가 혼합된 전해액에 비해 리튬 전지의 총방전 용량이 40 내지 50% 향상된 것을 알 수 있었다.

<83> 실시예 8

<84> DGM(디글라임계 화합물)/DMP(디메톡시프로판)/DOX(디옥소란계 화합물)을 4:4:2의 부피비로 혼합하여 1M LiN(CF₃SO₂)₂ 전해액을 제조하였다. 상기와 같은 전해액의 조성이

다른 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 실시하여 리튬 설퍼 전지를 제조하고 방전 용량을 측정하였다.

<85> 비교예 5

<86> DGM(디글라임계 화합물)/DOX(디옥소란계 화합물)을 1:1의 부피비로 혼합하여 1M $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 전해액을 제조하였다. 상기와 같은 전해액의 조성이 다른 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 실시하여 리튬 설퍼 전지를 제조하고 방전 용량을 측정하였다.

<87> 비교예 6

<88> DOX(디옥소란계 화합물)/DGM(디글라임계 화합물)/DME(디메톡시에탄)/SUL(술포란)을 5:2:2:1의 부피비로 혼합하여 1M LiCF_3SO_3 전해액을 제조하였다. 상기와 같은 전해액의 조성이 다른 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 실시하여 리튬 설퍼 전지를 제조하고 방전 용량을 측정하였다.

<89> 도 6은 상기 실시예 8(그래프 -■-), 비교예 5(그래프 -○-), 비교예 6(그래프 -◇-)에서 제조한 전해액을 사용한 리튬 설퍼 전지의 방전 용량을 비교하여 나타낸 것이다. 도 6에 나타낸 바와 같이 DGM/DMP/DOX의 혼합비율이 4:4:2인 경우에 DMP가 혼합되지 않거나 DMP 대신 DME와 술포란이 포함된 전해액에 비해 리튬 전지의 충방전 용량이 40 내지 50% 향상된 것을 알 수 있었다.

【발명의 효과】

<90> 이상 설명한 바와 같이, 본 발명의 전해액 조성은 리튬의 반응성을 낮추어 리튬 금속을 안정화시키는 반면, 리튬의 이온전도도는 증가시켜 리튬 전지의 성능을 향상시키는 장점이 있다.

<91> 본 발명의 유기전해질을 구성하는 용매는 기존의 설퍼 전해액에 비해서 리튬의 싸이클 효율이 매우 우수할 뿐만 아니라, 전지의 방전 용량이 기존의 리튬 설퍼 전지 전해액에 비하여 우수함을 알 수 있다.

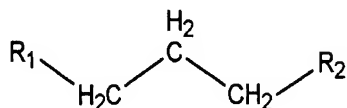
【특허청구범위】

【청구항 1】

리튬염과 유기용매로 이루어진 리튬 설퍼 전지용 유기 전해액에 있어서,

상기 유기용매가 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 그 이성질체를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 설퍼 전지용 유기 전해액:

<화학식 1>

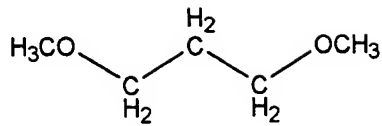


상기 화학식 중 R₁ 및 R₂는 서로에 관계없이 할로젠 원자, 하이드록시기, 치환된 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환된 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환된 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴알킬기, 치환된 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환된 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 헤테로아릴알킬기, 치환된 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 사이클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20의 헤테로 사이클로알킬기이다.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 R₁과 R₂가 모두 메톡시기로서 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 리튬설퍼 전지용 유기 전해액.

<화학식 2>



【청구항 3】

제1항에 있어서, 폴리글라임계 화합물과 디옥소란계 화합물 중에서 선택된 하나 이상의 것을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 설퍼 전지용 유기 전해액.

【청구항 4】

제3항에 있어서, 상기 폴리글라임계 화합물이 디에틸렌글리콜 디메틸에테르{CH₃(OCH₂CH₂)₂OCH₃}, 디에틸렌글리콜 디에틸에테르{C₂H₅(OCH₂CH₂)₂OC₂H₅}, 트리에틸렌글리콜 디메틸에테르{CH₃(OCH₂CH₂)₃OCH₃}, 트리에틸렌글리콜 디에틸에테르{C₂H₅(OCH₂CH₂)₃OC₂H₅}로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬 설퍼 전지용 유기 전해액.

【청구항 5】

제3항에 있어서, 상기 디옥소란계 화합물이 1,3-디옥소란, 4,5-디에틸-디옥소란, 4,5-디메틸-디옥소란, 4-메틸-1,3-디옥소란 및 4-에틸-1,3-디옥소란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬 설퍼 전지용 유기 전해액.

【청구항 6】

제3항에 있어서, 상기 폴리글라임계 화합물과 디옥소란계 화합물을 갖고 있는 유기 화합물중 선택된 하나 이상의 함량이 유기용매 총부피를 기준으로 하여 5 내지 95 부피%이고, 화학식 1로 표시되는 이치환된 프로판 또는 그 이성질체의 함량이 5 내지 95 부피%인 것을 특징으로 하는 리튬 설퍼 전지용 유기 전해액.

【청구항 7】

제3항에 있어서, 상기 폴리글라임계 화합물과 디옥소란계 화합물의 혼합부피비가 1:9 내지 9:1인 것을 특징으로 하는 리튬 설퍼 전지용 유기 전해액.

【청구항 8】

제3항에 있어서, 술폴란, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이 더 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 설퍼 전지용 유기 전해액.

【청구항 9】

제1항에 있어서, 상기 리튬염의 농도가 0.5 내지 2.0M인 것을 특징으로 하는 리튬 설퍼 전지용 유기 전해액.

【청구항 10】

황 또는 황화합물을 포함하는 캐소드;

애노드 ;

상기 캐소드와 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터; 및

제1항 내지 9항 중 어느 한 항의 유기전해액을 포함하는 리튬 설퍼 전지.

【청구항 11】

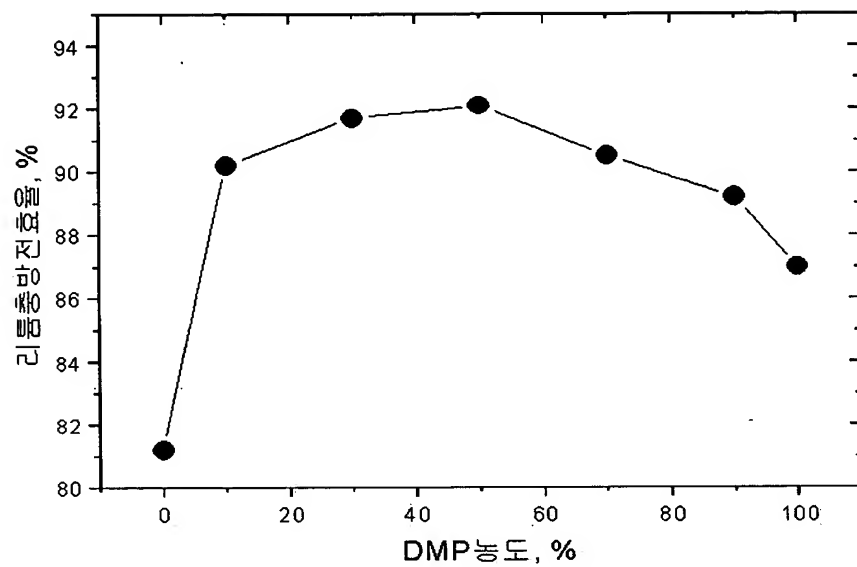
제10항에 있어서, 상기 캐소드가 단체황, $\text{Li}_2\text{S}_n (n \geq 1)$, $\text{Li}_2\text{S}_n (n \geq 1)$ 이 용해된 캐솔라이트, 유기황 또는 탄소-황 복합고분자($(\text{C}_2\text{S}_x)_n : x = 2.5 \text{ 내지 } 50, n \geq 2$)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 설퍼 전지.

【청구항 12】

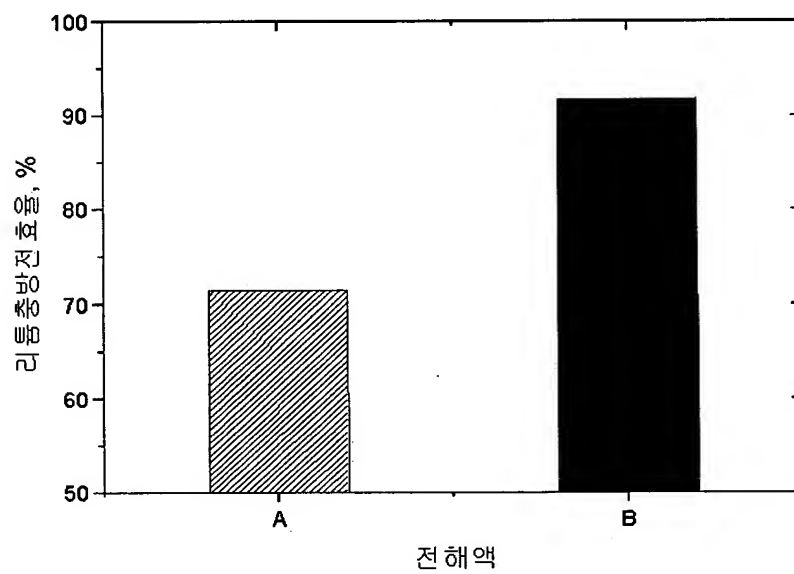
제10항에 있어서, 상기 애노드가 리튬 금속 전극, 리튬 금속 합금 전극, 리튬 비활성 황의 복합전극이거나 카본재 또는 그래파이트계 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 설퍼 전지.

【도면】

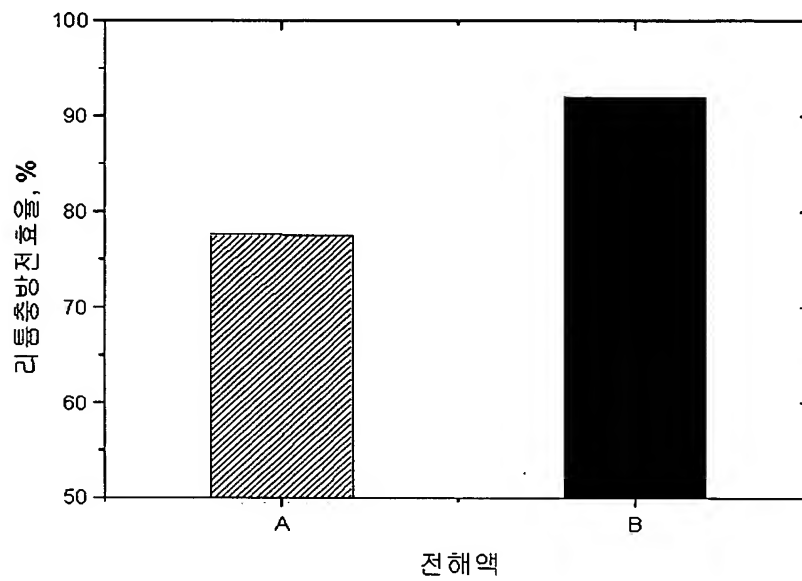
【도 1】



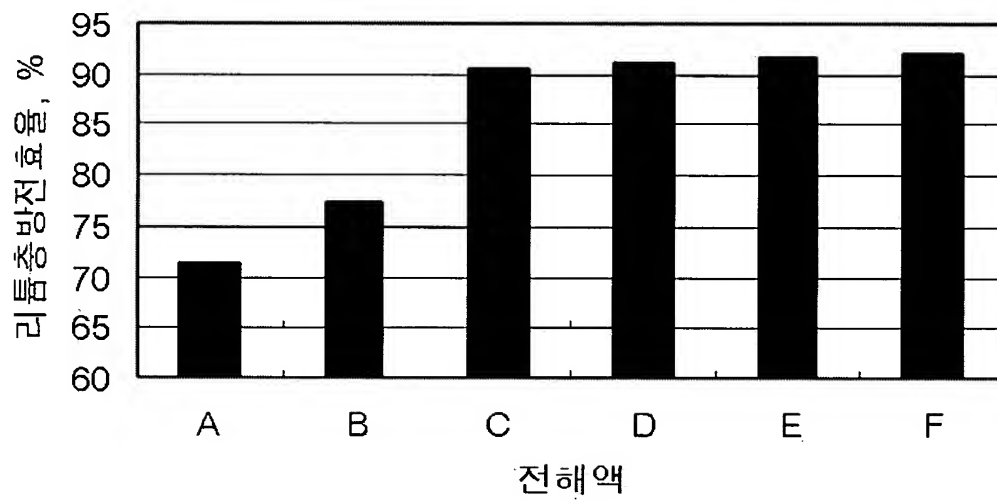
【도 2】



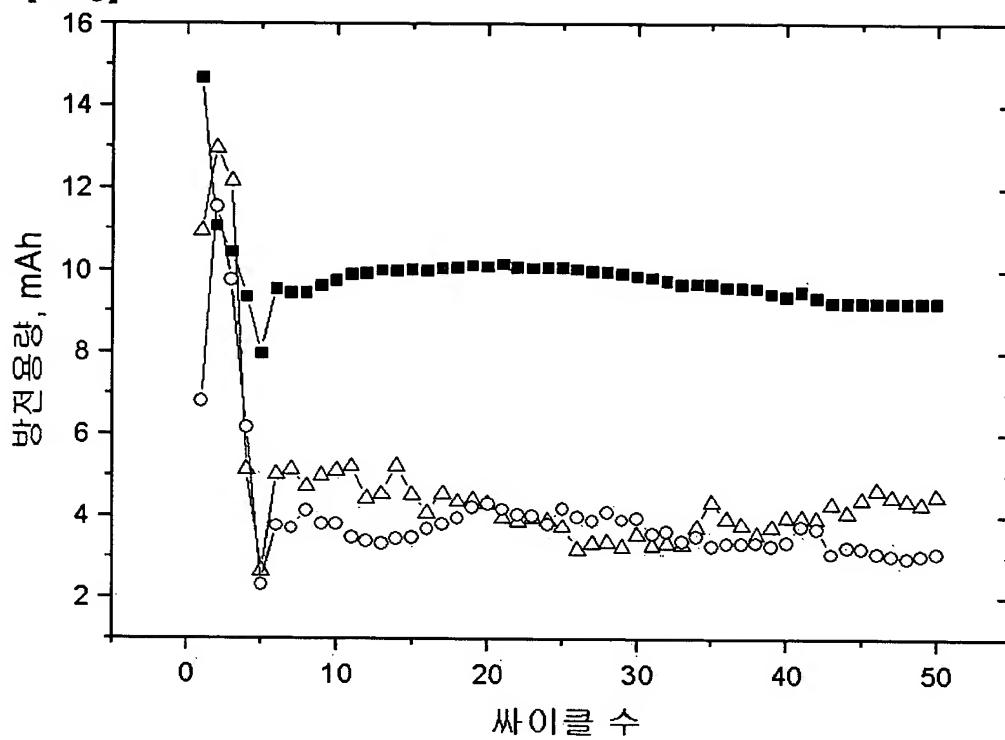
【도 3】



【도 4】



【도 5】



【도 6】

